



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/44003 (43) Date de publication internationale: 27 novembre 1997 (27.11.97)
(21) Numéro de la demande internationale:	PCT/FR97/00884	(81) Etats désignés: BR, CA, JP, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international:	20 mai 1997 (20.05.97)		
(30) Données relatives à la priorité:	96/06429 23 mai 1996 (23.05.96) FR	Publiée	<i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):	L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).		
(72) Inventeur; et			
(75) Inventeur/Déposant (US seulement):	MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprémesnil, F-78400 Chatou (FR).		
(74) Mandataire:	ANDRAL, Christophe; L'Oréal / DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		

(54) Title: DIRECT CAPILLARY DYEING COMPOSITION COMPRISING A CROSS-LINKED POLYMER WITH ACRYLIC AND/OR ACRYLATE UNITS AND WITH ACRYLAMIDE UNITS

(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE DIRECTE CAPILLAIRE COMPRENANT UN POLYMERÉ RETICULE A MOTIFS ACRYLIQUES ET/OU ACRYLATES ET A MOTIFS ACRYLAMIDES

(57) Abstract

The invention discloses a capillary dyeing composition comprising at least one direct dye, characterised in that it further contains a cross-linked polymer with acrylic and/or acrylate units and with acrylamide units. The invention also discloses the use of a cross-linked polymer with acrylic and/or acrylate units and with acrylamide units, in or for the production of a dyeing composition containing at least one direct dye, to improve the tinctorial power of the said composition, particularly after storage at below about 10 °C, and particularly at about 4 °C. The invention also discloses a method for preserving the tinctorial power, in particular after storage at a temperature below about 10° C, of a dyeing composition containing at least one direct dye, characterised in that an effective amount of the said cross-linked polymer is added to the composition.

(57) Abrégé

L'invention concerne une composition de teinture capillaire comprenant au moins un colorant direct, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un polymère réticulé à motifs acryliques et/ou acrylates et à motifs acrylamides. L'invention concerne aussi l'utilisation d'un polymère réticulé à motifs acryliques et/ou acrylates et à motifs acrylamides, dans ou pour la fabrication d'une composition de teinture capillaire comprenant au moins un colorant direct, pour améliorer le pouvoir tinctorial de ladite composition, en particulier après des stockages en dessous de 10 °C environ, et notamment aux environs de 4 °C. L'invention a également pour objet un procédé de conservation du pouvoir tinctorial, en particulier après des stockages à une température inférieure à environ 10 °C, d'une composition de teinture contenant au moins un colorant direct, caractérisé par le fait qu'on ajoute à la composition, une quantité efficace dudit polymère réticulé.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	I.I	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Liberia	SG	Singapour		
ER	Estonie						

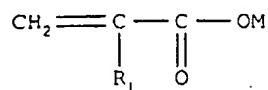
composition, une quantité efficace d'au moins un polymère réticulé à motifs acryliques et/ou acrylates et à motifs acrylamides.

Elle concerne enfin un procédé de teinture capillaire mettant en oeuvre les
5 compositions à propriétés améliorées conformes à l'invention.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

10

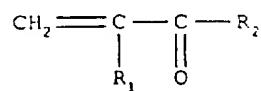
Selon l'invention, on entend désigner par motifs acryliques et/ou acrylates des motifs de structure :



dans laquelle,

- 15 - R_1 désigne H ou CH_3 , de préférence H,
- M désigne l'hydrogène, un ammonium, un métal alcalin tel que le sodium ou le potassium, ou une monoamine primaire ou secondaire, et de préférence un ammonium.

On entend également désigner par motifs acrylamides des motifs de structure :



20

dans laquelle,

- R_1 désigne H ou CH_3 , de préférence H,
- R_2 désigne un radical amino, diméthylamino, tert-butylamino ou $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$, et de préférence un radical amino.

25

De préférence, les polymères utilisés dans le cadre de la présente invention sont des polymères du type à motifs acrylates (M différent de H) et à motifs acrylamides, réticulés au moyen d'un agent réticulant approprié.

Le ou les polymère(s) réticulé(s) à motifs acryliques et/ou acrylates et à motifs acrylamides utilisable(s) dans le cadre de la présente invention, sont ainsi plus particulièrement des copolymères acrylate d'ammonium/acrylamide ou acrylate de sodium/acrylamide réticulés par un composé à polyinsaturation oléfinique, de préférence choisi parmi le divinylbenzène, le tétraallyloxyéthane, le méthylènebis-acrylamide, l'éther diallylique, les éthers polyallylpolyglycéryliques ou les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, tels que erythritol, pentaerythritol, arabitol, mannitol, sorbitol ou glucose.

Des copolymères réticulés de ce type sont décrits et préparés dans le brevet français FR-2 416 723 et les brevets US-2 798 053 et US-2 923 692.

On préfère selon l'invention tout particulièrement utiliser des copolymères réticulés du type acrylate d'ammonium/acrylamide, et de façon plus préférentielle encore un copolymère de ce type 95/5 en poids, sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile, constituée d'environ 32% en poids dudit copolymère, environ 20% en poids d'isoparaffine C₁₁-C₁₃, 2% en poids de sesquioléate de sorbitan, de 3% en poids d'un dérivé éthoxylé hydrophile, et 43% en poids d'eau. Une telle émulsion est commercialisée par la société HOECHST sous la dénomination BOZEPOL C NOUVEAU.

20

Le polymère réticulé à motifs acryliques et/ou acrylates et à motifs acrylamides est généralement utilisé dans la composition tinctoriale selon l'invention dans des proportions en matière active pouvant aller d'environ 0,05 à environ 5%, et de préférence d'environ 0,1 à environ 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

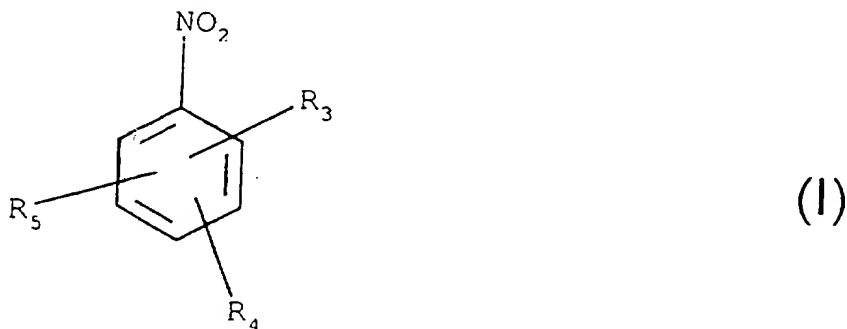
Les colorants directs utilisables dans la composition tinctoriale selon la présente invention sont les colorants directs au sens défini ci-dessus, c'est-à-dire utilisables suivant un procédé classique de coloration directe.

Parmi ceux classiquement utilisés, on peut citer des colorants nitrés benzéniques, tels que les nitrophénylenediamines, les nitrodiphénylamines, les nitroanilines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, mono- ou di-azoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques et xanthéniques ou encore des colorants métallifères.

Les colorants directs plus particulièrement préférés selon l'invention sont choisis parmi les suivants :

i) les colorants nitrés benzéniques de formule (I) suivante :

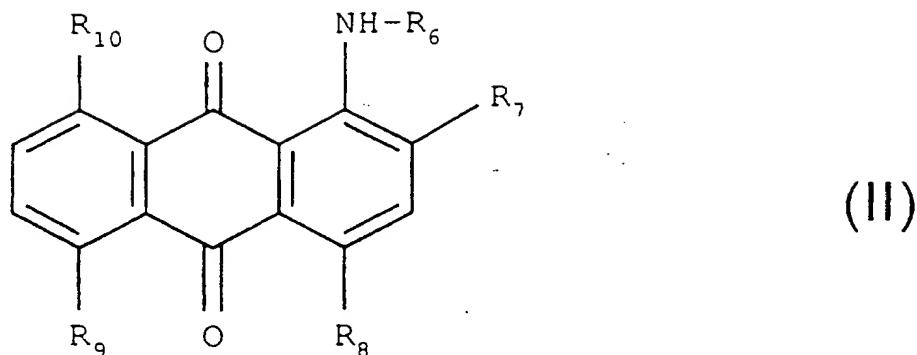
10



dans laquelle :

- R₃ désigne un radical NH₂, amino monosubstitué par un radical alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aminoalkyle, ou amino disubstitué par des radicaux, identiques ou différents, alkyle, mono- ou poly-hydroxy-alkyle, ou aminoalkyle,
- R₄ désigne hydrogène, hydroxy, alcoxy, mono- ou poly-hydroxyalkyloxy, ou les mêmes significations désignées ci-dessus pour R₃, à l'exception du radical amino disubstitué,
- R₅ désigne hydrogène, alkyle, nitro, ou halogène,

ii) les colorants anthraquinoniques de formule (II) suivante :

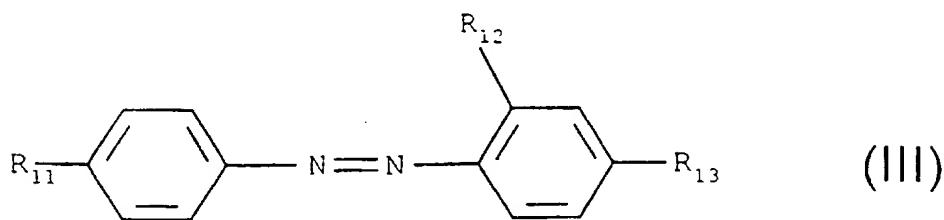


dans laquelle,

- **R₆** désigne hydrogène, un radical monohydroxyalkyle ou polyhydroxy-
5 alkyle,
- **R₇** désigne hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy,
- **R₈** désigne hydrogène, un radical hydroxy, amino ou monohydroxyalkyl-
amino ou polyhydroxyalkylamino,
- **R₉** et **R₁₀**, identiques ou différents sont hydrogène, hydroxy ou amino,

10

iii) les colorants azoïques de formule (III) suivante :



15 dans laquelle :

- **R₁₁** désigne un radical nitro, amino, amino mono- ou di-substitué par des alkyles,
- **R₁₂** désigne hydrogène ou un radical alkyle,
- **R₁₃** désigne un radical amino, amino mono- ou di-substitué par des
20 monohydroxyalkyles,

étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant dans les formules (I), (II) et (III) sont en C₁-C₄ et qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés, et les sels cosmétiquement acceptables de tous ces composés.

- 5 Par C₁-C₄, on entend notamment les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, et tert-butyle.
Par sels cosmétiquement acceptables, on désigne plus particulièrement les chlorhydrates, bromhydrates, et les sulfates.
- 10 Plus avantageusement encore, selon la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les colorants directs suivants :
- 1-amino-2-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-5-méthyl-benzène,
- 1,4,5,8-tétraaminoanthraquinone,
- 1,4-bis-N,N'-[(β,γ-dihydroxypropyl)-amino]-anthraquinone
15 - 1,4,4-N-tris-(β-hydroxyéthyl)-1,4-diamino-2-nitro-benzène,
- 1-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-4-amino-benzène,
- 1-hydroxy-3-nitro-4-amino-benzène,
- 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-benzène,
- 1-β-hydroxyéthyloxy-3-méthylamino-4-nitro-benzène,
20 - 1-méthylamino-2-nitro-5-β,γ-dihydroxypropoxy-benzène,
- 1-N-(β-aminoéthyl)-amino-2-nitro-4-β-hydroxyéthyloxy-benzène,
- 4-[N-éthyl-N-(β-hydroxyéthyl)-amino]-1-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène,
- 1-(4'-amino-diphénylazo)-2-méthyl-4-N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-benzène,
25 - 1-méthoxy-3-N-(β-aminoéthyl)-amino-4-nitro-benzène,
- 1-amino-2-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-benzène,
- 1-amino-2-nitro-4-N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-benzène,
- 1,4-N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène,
- 1-amino-2-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-5-nitro-benzène,
30 - 1,4-diamino-anthraquinone,
et leurs sels cosmétiquement acceptables.

Ces colorants directs, sous forme de base ou salifiée, sont généralement présents dans la composition tinctoriale selon l'invention dans des proportions pouvant aller d'environ 0,001 à environ 10%, et de préférence d'environ 0,05 à 5 environ 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le milieu cosmétiquement acceptable pour la teinture est un milieu aqueux pouvant contenir un ou plusieurs solvants organiques choisis par exemple parmi 10 l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol, tels que par exemple, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylèneglycol, ainsi que 15 les alkyléthers de diéthylèneglycol, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des proportions comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras tels que les mono- et di-éthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléïque, à des concentrations comprises entre environ 0,05 et 10% en poids.

On peut encore ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs 25 bien connus de l'état de la technique et de type anionique, cationique, non-ionique, amphotère, zwittérionique ou leurs mélanges, de préférence en une proportion comprise entre environ 0,1 et 50% en poids et avantageusement entre environ 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

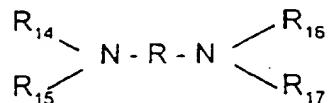
Ladite composition tinctoriale peut en outre contenir divers adjuvants usuels tels 30 que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé

habituellement en teinture des fibres kératiniques humaines et notamment des cheveux.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-dessus, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalin, le pH pouvant varier par exemple de 3 à 12 et de préférence de 7 à 11 et plus préférentiellement encore de 8,5 à 10, et pouvant être ajusté au moyen d'agents d'alcalinisation ou d'agents d'acidification antérieurement bien connus.

Comme agents alcalinisants, on peut citer l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines, par exemple les mono-, di- et tri-éthanolamines et leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, et les composés de formule :



dans laquelle, R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄; R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₇, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Les agents acidifiants sont classiquement des acides minéraux ou organiques comme par exemple les acides chlorhydrique, tartrique, citrique et phosphorique.

La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des cheveux. En particulier, elle peut être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de teinture des cheveux, par coloration directe, consistant à appliquer sur les cheveux secs ou humides, une composition tinctoriale telle que définie ci-dessous, puis à laisser agir ladite composition de préférence pendant 3 à 60 minutes environ, à rincer les 5 cheveux, puis à les laver éventuellement, à les rincer ensuite à nouveau, puis à les sécher.

On peut aussi laisser agir la composition, puis la sécher.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

10

EXEMPLE 1 :

On a préparé la composition de teinture suivante :

Colorant direct (1)*.....	0,1 g
Alcool décylique oxyéthylénique par 5,3 moles d'oxyde d'éthylène..	2,0 g
Acide laurique	1,0 g
Monobutyléther du diéthylèneglycol.....	5,0 g
BOZEPOL C NOUVEAU de Hoechst.....	0,9 g MA*
2-amino-2-méthyl-1-propanol.....q.s.....pH...	9,5
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100 g

*colorant (1) : 1-amino-2-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino-5-méthyl-benzène.

15 MA* désigne Matière Active.

Après 24 heures, on a mesuré la viscosité de cette composition au viscosimètre Contrave à 25°C. La viscosité enregistrée était de 210 cp.

On a ensuite appliqué cette composition sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs, et on a laissé pauser la composition pendant 30 minutes. Puis on a rincé les mèches à l'eau courante et on les a séchées.

Les mèches ont été teintes dans une nuance, qui chiffrée en valeur MUNSELL (Norme ASTM D 1535-68, laquelle définit la couleur : H, désignant la nuance ou

Hue, V, désignant l'intensité ou Value, et C, désignant la pureté ou Chromaticité), sur un colorimètre MINOLTA CM 2002, était la suivante : en H,V,C : 6,9 R 4,7 / 3,0.

Les mèches témoin (non teintes) présentaient une nuance H,V,C : 3,8Y 5,7 / 1,6.

5

On a également stocké la composition ci-dessus pendant 1 mois à la température de 4°C.

Puis on a appliqué la composition ainsi conservée sur des mèches de cheveux de même qualité et suivant le même protocole que ci-dessus.

10 La nuance des mèches teintes au moyen de cette composition conservée à 4°C était la suivante :

en H,V,C : 7,9 R 4,7 / 3,0.

Puis on a quantifié la modification de couleur entre les mèches teintes au moyen de la composition initiale et celles teintes au moyen de la composition conservée

15 durant 1 mois, à la température de 4°C, en utilisant l'équation de NICKERSON qui définit les indices de variation de couleur :

$I = (C/5) \times 2\Delta H + 6\Delta V + 3\Delta C$ (cette équation étant décrite dans la publication : «Journal of the Optical Society of America», 1944-sept-Vol34-n°9-p550-570).

Ainsi la modification de coloration I_b (indice de variation de couleur entre des 20 mèches teintes au moyen de la composition conservée 1 mois à la température de 4°C et celle des mèches teintes au moyen de la composition initiale) rapportée à I_a (indice de variation de couleur des mèches teintes au moyen de la composition initiale et celle des mèches témoin), chiffrée en %, a été de 5,7%.

25 EXEMPLE 2 COMPARATIF :

On a préparé une composition de teinture semblable à celle de l'exemple 1, de viscosité égale à celle de l'exemple 1, à base de polymère de l'art antérieur, en remplaçant simplement les 0,9 g de copolymère réticulé acrylate d'ammonium/acrylamide (BOZEPOL C NOUVEAU) par 0,57 g de CARBOPOL 980 de la société Goodrich (acide polyacrylique réticulé de l'art antérieur-PM 4 000 000).

Des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs ont été teintes au moyen de la composition initiale (i.e. avant conservation) et suivant un protocole identique à celui de l'exemple 1 en une nuance exprimée en H,V,C égale à : 8,1 R 4,9 / 2,9.

Des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs ont été teintes au moyen de la

5 même composition mais conservée 1 mois à 4°C. La nuance obtenue a été :

H,V,C : 8,7 R 4,8 / 2,8.

Le rapport I_b / I_a appliqué à cet exemple, et chiffré en %, a été de 8,5%.

Conclusion :

10 Après conservation pendant 1 mois à 4°C, la composition de teinture de l'exemple 1 comprenant un polymère réticulé conforme à la présente invention, présente un pouvoir tinctorial très supérieur à celui de la composition de teinture de l'exemple 2 comprenant un polymère réticulé de l'art antérieur, puisque la dégradation qui est exprimée par le rapport I_b / I_a chiffré en %, n'est que de 5,7%

15 dans le cas de l'exemple 1, alors qu'elle est de 8,5% dans le cas de l'exemple 2.

EXEMPLE 3 :

On a préparé la composition de teinture suivante :

Colorant direct (2)*.....	0,1 g
Alcool décylique oxyéthyléné par 5,3 moles d'oxyde d'éthylène..	2,0 g
Acide laurique	1,0 g
Monobutyléther du diéthylèneglycol.....	5,0 g
BOZEPOL C NOUVEAU de Hoechst.....	0,57g MA*
2-amino-2-méthyl-1-propanol.....q.s.....pH...	9,5
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100 g

20 *colorant (2) : 1,4,5,8-tétraaminoanthraquinone (dispersée à 30% sur lignosulfate).

Après 24 heures, on a mesuré la viscosité de cette composition au viscosimètre Contrave à 25°C. La viscosité enregistrée était de 190 cp.

On a ensuite appliqué cette composition sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs, et on a laissé pauser la composition pendant 30 minutes. Puis on a rincé les mèches à l'eau courante et on les a séchées.

Les mèches ont été teintes dans une nuance, qui chiffrée en valeur MUNSELL, 5 était la suivante, en H,V,C : 4,4 B 4,0 / 2,4.

Les mèches témoin (non teintes) présentaient une nuance H,V,C : 4,4 Y 5,9 / 1,6.

On a ensuite conservé ladite composition ci-dessus pendant 1 mois à la 10 température de 4°C.

Puis on a appliqué la composition ainsi conservée sur des mèches de cheveux de même qualité et suivant le même protocole que ci-dessus.

La nuance des mèches teintes au moyen de cette composition conservée à 4°C était la suivante, en H,V,C : 4,7 B 4,2 / 2,4.

15 Le rapport I_B (indice de variation de couleur entre des mèches teintes au moyen de la composition conservée 1 mois à la température de 4°C et celle des mèches teintes au moyen de la composition initiale) à I_A (indice de variation de couleur entre des mèches teintes au moyen de la composition initiale et celle des mèches témoin), chiffré en %, a été de 3,8%.

20

EXEMPLE 4 COMPARATIF :

On a préparé une composition de teinture semblable à celle de l'exemple 3, de viscosité égale à celle de l'exemple 3, à base de polymère de l'art antérieur, en remplaçant simplement les 0,57 g de copolymère réticulé acrylate 25 d'ammonium/acrylamide (BOZEPOL C NOUVEAU) par 0,67 g de CARBOPOL 2984 de la société Goodrich (acide polyacrylique réticulé de l'art antérieur-PM 3 000 000).

Des mèches de cheveux permanentés à 90% de blancs ont été teintes au moyen 30 de la composition initiale (i.e. avant conservation) et suivant un protocole identique à celui de l'exemple 3 en une nuance exprimée en H,V,C égale à : 5,4 B 4,1 / 3,1.

Des mèches de cheveux permanentés à 90% de blancs ont été teintes au moyen de la même composition mais conservée 1 mois à 4°C. La nuance obtenue a été égale en H,V,C, à : 1,6 B 4,3 / 1,9.

Le rapport I_b / I_a appliqué à cet exemple, et chiffré en %, a été de 22,9%.

5

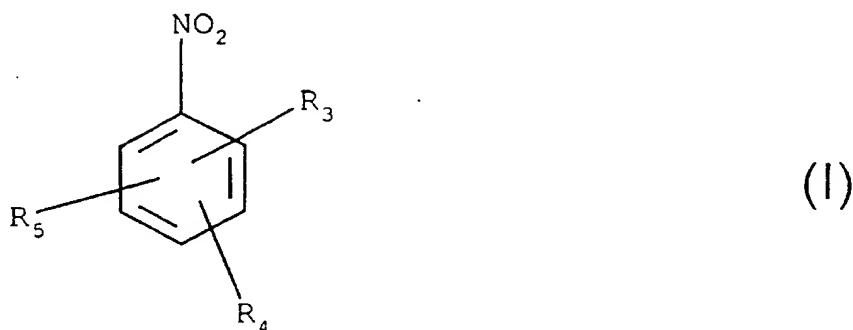
Conclusion :

Après conservation pendant 1 mois à 4°C, la composition de teinture de l'exemple 3 comprenant un polymère réticulé conforme à la présente invention, présente un pouvoir tinctorial très supérieur à celui de la composition de teinture de l'exemple 4 comprenant un polymère réticulé de l'art antérieur, puisque la dégradation qui est exprimée par le rapport I_b / I_a chiffré en %, n'est que de 3,8% dans le cas de l'exemple 3, alors qu'elle est de 22,9% dans le cas de l'exemple 4.

REVENDICATIONS

- 1- Composition de teinture capillaire, du type comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère réticulé à motifs acryliques et/ou acrylates et à motifs acrylamides.
- 2- Composition de teinture selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est à motifs acrylates et à motifs acrylamides.
- 3- Composition de teinture selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est un copolymère réticulé acrylate d'ammonium/acrylamide.
- 4- Composition de teinture selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est un copolymère réticulé acrylate de sodium/acrylamide.
- 5- Composition de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent de réticulation est un composé à polyinsaturation oléfinique choisi parmi le divinylbenzène, le tétraallyloxyéthane, le méthylènebis-acrylamide, l'éther diallylique, les éthers polyallylpolyglycéryliques ou les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres.
- 6- Composition selon les revendications 1, 2, 3 et 5, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est un copolymère réticulé acrylate d'ammonium/acrylamide à raison de 95/5 en poids.
- 7- Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le copolymère est sous forme d'une émulsion eau-dans-huile, constituée de 32% en poids dudit copolymère, 20% en poids d'isoparaffine, 3% en poids de sesquioléate de sorbitan, 2% en poids d'un dérivé éthoxylé hydrophile, et 43% en poids d'eau.

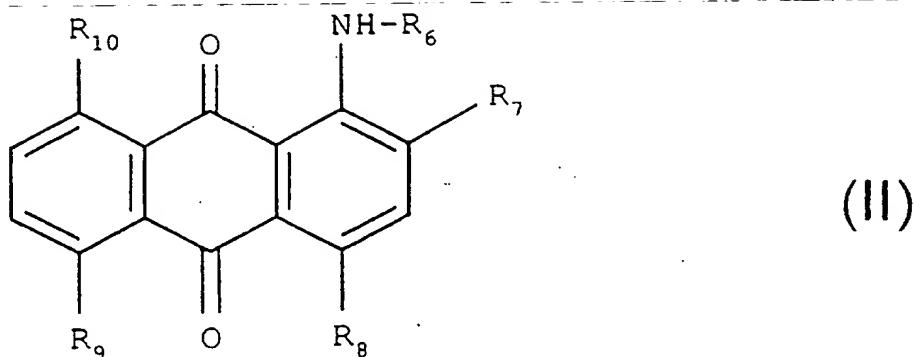
8- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant direct est un colorant nitré benzénique de formule (I) suivante :



5

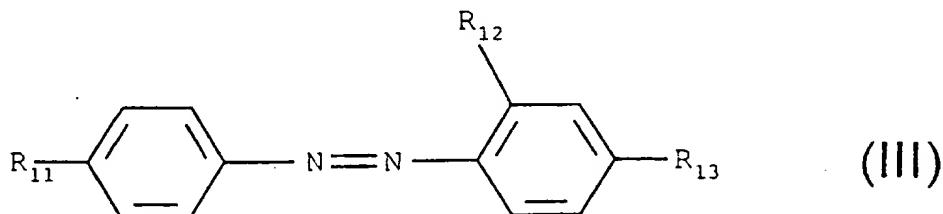
dans laquelle :

- R_3 désigne un radical NH_2 , amino monosubstitué par un radical alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aminoalkyle, ou amino disubstitué par des radicaux, identiques ou différents, alkyle, mono- ou poly-hydroxy-alkyle, ou aminoalkyle,
 - R_4 désigne hydrogène, hydroxy, alcoxy, mono- ou poly-hydroxyalkyloxy, ou les mêmes significations désignées ci-dessus pour R_3 , à l'exception du radical amino disubstitué,
 - R_5 désigne hydrogène, alkyle, nitro, ou halogène, étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant sont en C₁-C₄ et qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés, et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.
- 20 9- Composition selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le colorant direct est un colorant anthraquinonique de formule (II) suivante :



dans laquelle,

- 5 - R_6 désigne hydrogène, un radical monohydroxyalkyle ou polyhydroxy-alkyle,
 - R_7 désigne hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy,
 - R_8 désigne hydrogène, un radical hydroxy, amino ou monohydroxyalkyl-amino ou polyhydroxyalkylamino,
 - 10 - R_9 et R_{10} , identiques ou différents sont hydrogène, hydroxy ou amino, étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant sont en C₁-C₄ et qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés,
 - et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.
- 15 10- Composition selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le colorant direct est un colorant azoïque de formule (III) suivante :



20 dans laquelle :

- R_{11} désigne un radical nitro, amino, amino mono- ou di-substitué par des alkyles,

- R_{12} désigne hydrogène ou un radical alkyle,
- R_{13} désigne un radical amino, amino mono- ou di-substitué par des monohydroxyalkyles,

étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant sont en C₁-C₄ et
5 qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés,
et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

10 11- Composition selon les revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que les sels cosmétiquement acceptables sont des chlorhydrates, des bromhydrates et des sulfates.

15 12- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que polymère réticulé est présent, calculé en matière active, dans des proportions allant de 0,05 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 3%.

20 13- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant direct est présent, sous forme de base ou salifiée, dans des proportions allant de 0,001 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,05 à 5%.

25 14- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le support cosmétiquement acceptable approprié pour la teinture est un support aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques choisis parmi les alcools, les glycols et les éthers de glycol, dans des proportions comprises entre 0,5 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 15- Utilisation d'un polymère réticulé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans ou pour la fabrication d'une, composition de teinture directe pour cheveux comprenant au moins un colorant direct, pour améliorer la

conservation du pouvoir tinctorial de ladite composition, en particulier après des stockages à basses températures.

- 16- Procédé pour améliorer la conservation du pouvoir tinctorial, en particulier
5 après des stockages à basses températures, d'une composition de teinture
contenant au moins un colorant direct, caractérisé par le fait qu'on ajoute à ladite
composition, une quantité efficace d'un polymère réticulé tel que défini dans l'une
quelconque des revendications 1 à 7.
- 10 17- Procédé de teinture des cheveux, par coloration directe, caractérisé par le
fait qu'on applique une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque
des revendications 1 à 14 sur les cheveux secs ou humides, on laisse agir la
composition, on rince les cheveux, éventuellement on les lave, puis on les rince à
nouveau, enfin on les sèche.
15 18- Procédé de teinture des cheveux, par coloration directe, caractérisé par le
fait qu'on applique une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque
des revendications 1 à 14 sur les cheveux secs ou humides, et qu'après avoir
laissé agir la composition, on sèche les cheveux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 97/00884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 503 507 A (KAO CORP) 16 September 1992 see page 6, line 41 - line 56 ---	1
A	DE 94 13 897 U (KAO CORPORATION) 14 March 1996 see the whole document ---	1
A	DE 30 44 754 A (L'OREAL) 19 June 1981 see the whole document ---	1
A	EP 0 445 714 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 September 1991 see the whole document -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

24 October 1997

Date of mailing of the international search report

06. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 97/00884

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0503507 A	16-09-92	JP 1929954 C JP 4282307 A JP 6053654 B AT 155676 T DE 69220983 D		12-05-95 07-10-92 20-07-94 15-08-97 28-08-97
DE 9413897 U	01-02-96	NONE		
DE 3044754 A	19-06-81	FR 2486394 A BE 886372 A CA 1158560 A CH 650669 A DE 3051202 A DK 100292 A DK 507680 A GB 2088209 A,B JP 1823923 C JP 3021524 B JP 56092813 A JP 1188547 A JP 3075526 B NL 8006460 A SE 461131 B SE 8008333 A US 4402977 A		15-01-82 27-05-81 13-12-83 15-08-85 01-02-90 10-08-92 29-05-81 09-06-82 10-02-94 22-03-91 27-07-81 27-07-89 02-12-91 01-07-81 15-01-90 29-05-81 06-09-83
EP 0445714 A	11-09-91	US 5030443 A AU 636458 B AU 7275591 A CA 2037846 A DE 69107225 D DE 69107225 T JP 6199638 A		09-07-91 29-04-93 12-09-91 10-09-91 23-03-95 13-07-95 19-07-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche internationale No
FR 97/00884

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 503 507 A (KAO CORP) 16 septembre 1992 voir page 6, ligne 41 - ligne 56 ---	1
A	DE 94 13 897 U (KAO CORPORATION) 14 mars 1996 voir le document en entier ---	1
A	DE 30 44 754 A (L'OREAL) 19 juin 1981 voir le document en entier ---	1
A	EP 0 445 714 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 septembre 1991 voir le document en entier -----	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06. 11. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de Internationale No

PCT/FR 97/00884

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0503507 A	16-09-92	JP 1929954 C JP 4282307 A JP 6053654 B AT 155676 T DE 69220983 D	12-05-95 07-10-92 20-07-94 15-08-97 28-08-97
DE 9413897 U	01-02-96	AUCUN	
DE 3044754 A	19-06-81	FR 2486394 A BE 886372 A CA 1158560 A CH 650669 A DE 3051202 A DK 100292 A DK 507680 A GB 2088209 A,B JP 1823923 C JP 3021524 B JP 56092813 A JP 1188547 A JP 3075526 B NL 8006460 A SE 461131 B SE 8008333 A US 4402977 A	15-01-82 27-05-81 13-12-83 15-08-85 01-02-90 10-08-92 29-05-81 09-06-82 10-02-94 22-03-91 27-07-81 27-07-89 02-12-91 01-07-81 15-01-90 29-05-81 06-09-83
EP 0445714 A	11-09-91	US 5030443 A AU 636458 B AU 7275591 A CA 2037846 A DE 69107225 D DE 69107225 T JP 6199638 A	09-07-91 29-04-93 12-09-91 10-09-91 23-03-95 13-07-95 19-07-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)